

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-544105

(P2002-544105A)

(43) 公表日 平成14年12月24日 (2002. 12. 24)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 3 C 3/068
3/064
3/07
3/072
3/15

C 0 3 C 3/068
3/064
3/07
3/072
3/15

2 H 0 5 0
4 G 0 6 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-617140 (P2000-617140)

(86) (22) 出願日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(85) 翻訳文提出日 平成13年11月6日 (2001. 11. 6)

(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 1 1 4 9 1

(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 6 8 1 5 8

(87) 国際公開日 平成12年11月16日 (2000. 11. 16)

(31) 優先権主張番号 9 9 / 0 5 7 6 1

(32) 優先日 平成11年5月6日 (1999. 5. 6)

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 コーニング インコーポレイテッド

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831

コーニング リヴァーフロント プラザ
1

(72) 発明者 デ サンドロ, ジーン-フィリップ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830

コーニング セイジ ストリート 7

(72) 発明者 ジャコブ, ダヴィッド

フランス国 F-77210 アヴォン アヴ

ニュ ドゥ ベルナール パリシ 27

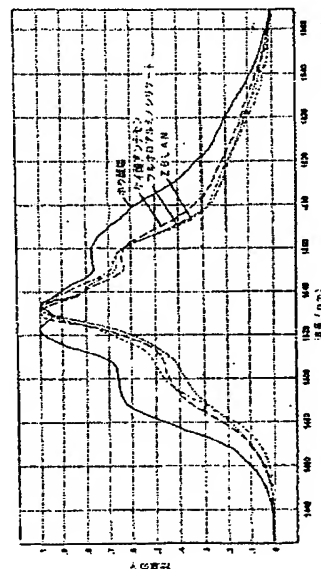
(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス組成物

(57) 【要約】

光増幅への使用によく適したガラス組成物が、少なくとも30モルパーセントの B_2O_3 を含むエルビウムドープホウ酸塩ガラス組成物からなる。このガラスの一群は、1545nm領域辺りの光増幅のために有用な広い帯域幅 (50nm以上) を与える。そのガラスの好ましい小群の1つは、30モルパーセント以下の SiO_2 を含有する。そのガラスの別の好ましい小群の1つは、5モルパーセント以下の La_2O_3 を含有し、 B_2O_3 対 $(\sum X_2O + \sum YO)$ の比は、3.5、好ましくは、4.5以上であり、ここで、 X_2O は一価の金属酸化物を表し、 YO は二価の金属酸化物を表す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも30モル%の B_2O_3 を含有するエルビウムドープホウ酸塩から構成されるガラス組成物。

【請求項2】 30モル%以下の SiO_2 を含有することを特徴とする請求項1記載のガラス組成物。

【請求項3】 前記ガラス組成物の調製が、得られる組成物の量子効率をそれによって改善する乾燥条件下でガラスを溶融する工程を含むことを特徴とする請求項2記載のガラス組成物。

【請求項4】 5モル%以下の La_2O_3 を含有することを特徴とする請求項1記載のガラス組成物。

【請求項5】 B_2O_3 対 $(\Sigma X_2O + \Sigma YO)$ の比率が3.5以上であり、ここで、 X_2O が存在する任意の一価金属酸化物を表し、 YO が存在する任意の二価金属酸化物を表すことを特徴とする請求項4記載のガラス組成物。

【請求項6】 B_2O_3 対 $(\Sigma X_2O + \Sigma YO)$ の比率が4.5以上であることを特徴とする請求項5記載のガラス組成物。

【請求項7】 0-30モル%の SiO_2 、30-90モル%の B_2O_3 、0-15モル%の Al_2O_3 、0-50モル%の GeO_2 、0-60モル%の Sb_2O_3 、0-50モル%の TeO_2 、0-20モル%の $\Sigma(X_2O)$ 、0-20モル%の $\Sigma(YO)$ 、0-15モル%の BaO 、0-5モル%の La_2O_3 、0-5モル%の Y_2O_3 、0-5モル%の Ga_2O_3 、0-5モル%の Ta_2O_5 、および0-5モル%の TiO_2 からなる100重量部に対して、0.01から10重量部、より好ましくは、0.01から2.5重量部の Er_2O_3 および0から6重量部の Yb_2O_3 を含むことを特徴とする請求項1から6いずれか1項記載のガラス組成物。

【請求項8】 X_2O が Li_2O を含むことを特徴とする請求項5から7いずれか1項記載のガラス組成物。

【請求項9】 YO が PbO を含むことを特徴とする請求項5から8いずれか1項記載のガラス組成物。

【請求項10】 前記ガラス組成物の調製が、得られる組成物の蛍光寿命をそれによって改善する脱水工程を含むことを特徴とする請求項4から9いずれか

1項記載のガラス組成物。

【請求項11】 Pb、Te、Sb、およびBiのようなより重い陽イオンを少なくとも1つ含むことを特徴とする請求項10記載のガラス組成物。

【請求項12】 ZrO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 、および La_2O_3 からなる群より選択される1つ以上の酸化物を5モル%まで含むことを特徴とする請求項4から11いずれか1項記載のガラス組成物。

【請求項13】 請求項1から12いずれか1項記載のガラス組成物から構成される光増幅器。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

本発明は、特に、第3通信窓(window)、すなわち、 $1.5\mu\text{m}$ 近くの波長での光増幅を用いたWDM通信システムへの使用にうまく適した新規の群のガラスに関する。本発明は、より詳しくは、エルビウムドープホウ酸塩ガラスの群に関する。

【 0 0 0 2 】

光ファイバ通信システムにおいて、特に第3 (1525-1560nm) と第4 (1565-1615nm) の通信窓において、より広い帯域幅に亘り平坦な利得特性を与える増幅器材料が益々必要とされてきた。現在、未変性エルビウムドープファイバ増幅器(EDFA)が光増幅に用いられることが多く、その基礎材料は、石英ガラス組成物からなる。しかしながら、1530から1560nmまでの範囲におけるEDFAの利得特性は平坦ではなく、等化(equalisation)および／またはフィルタリング技法を使用する必要があるが生じる。

【 0 0 0 3 】

波長分割多重化(WDM)システムにおいて、広い帯域幅に亘る利得の平坦度に関する要件が、伝送すべき通信チャンネルの数が増加するにつれ、増えてきた。例えば、32の通信チャンネルを搬送するように設計されたシステムにおいて、現在の提案は、30nmの幅に近い領域に亘り7%未満の利得リップルを有する、エルビウムドープZBLANガラス(ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF)を使用することである。この性能は良好であるが、既知のフィルタリングおよび／または等化技法に関して従来のシリカベースのファイバを用いることにより(費用を高くする、ポンピングパワーの増大が必要とされるが)、または他のハイブリッド型シリカファイバ設計を使用することにより、同様の性能を得ることができる。

【 0 0 0 4 】

本発明は、 $1.5\mu\text{m}$ の波長領域において特に平坦な利得特性を有するガラス組成物を提供しようとするものである。

【 0 0 0 5 】

本発明は、 $1.5\mu\text{m}$ の波長領域において、フィルタリング技術を利用したシリカベースのファイバ、またはシリカ／ハイブリッド能動ファイバを用いて典型的に得られるものよりも広い帯域幅に亘り、平坦な利得特性を有するガラス組成物を提供しようとするものである。

【0006】

現在、エルビウムドープZBLANガラス組成物中に存在するエルビウムイオンの発光スペクトルは、シリカベースのガラス組成物におけるものよりも約20nm広い。本出願の発明者は、さらに広い帯域幅に亘るエルビウム発光がエルビウムドープホウ酸塩ガラスに生じ、これらのガラスが光増幅用途にうまく適していることを発見した。

【0007】

本発明は、より詳しくは、エルビウムドープホウ酸塩から構成されたガラス組成物であって、該ガラス組成物の少なくとも30モルパーセントが B_2O_3 からなるガラス組成物を提供する。

【0008】

好ましくは、本発明によるガラス組成物は、0-30モル%の SiO_2 、30-90モル%の B_2O_3 、0-15モル%の Al_2O_3 、0-50モル%の GeO_2 、0-60モル%の Sb_2O_3 、0-50モル%の TeO_2 、0-20モル%の $\Sigma(\text{X}_2\text{O})$ 、0-20モル%の $\Sigma(\text{YO})$ 、0-15モル%の BaO 、0-5モル%の La_2O_3 、0-5モル%の Y_2O_3 、0-5モル%の Ga_2O_3 、0-5モル%の Ta_2O_5 、および0-5モル%の TiO_2 からなる100重量部に対して、0.01から10重量部、より好ましくは、0.01から2.5重量部の Er_2O_3 、および0から6重量部の Yb_2O_3 を含む。

【0009】

本発明の第1の好ましい実施の形態において、前記ガラス組成物は、30モルパーセント以下の SiO_2 を含有する。

【0010】

本発明の第1の好ましい実施の形態によるガラス組成物は、ほぼ50nmの帯域幅に亘り平坦な利得特性を有することが分かった。これは、64チャンネルを伝送する実用的なWDMシステムに必要とされる性能に匹敵する。

【 0 0 1 1 】

本発明の第1の好ましい実施の形態によるガラス組成物の量子効率、完全脱水工程（ガラスが乾燥条件下で熔融される）を含むプロセス、または超高純度原料を使用するガラス精製プロセスで前記組成物を調製することにより改善できる。

【 0 0 1 2 】

本発明の第2の好ましい実施の形態において、前記ガラス組成物は、5モル%以下の La_2O_3 を含み、 B_2O_3 対 $(\sum \text{X}_2\text{O} + \sum \text{YO})$ の比率が3.5以上、より好ましくは、4.5以上であり、ここで、 X_2O は存在する任意の一価金属酸化物を表し、 YO は存在する任意の二価金属酸化物を表す。

【 0 0 1 3 】

本発明の第2の好ましい実施の形態によるガラス組成物は、一般的に約80nmの、特に広い帯域幅に亘り平坦な利得特性を有することが分かった。

【 0 0 1 4 】

本発明の第2の好ましい実施の形態によるガラス組成物において、 X_2O が Li_2O を含み、 YO が PbO を含むのが好ましいことが分かった。

【 0 0 1 5 】

本発明の第2の好ましい実施の形態によるガラス組成物の蛍光寿命は、そのガラス組成物の調製が脱水工程を含むときに改善される。 Pb 、 Te 、 Sb 、および Bi のような、より重い陽イオンを含む組成物の場合に、寿命の改善が特に著しい。

【 0 0 1 6 】

前記ガラス組成物の構造的な特性および他の特性は、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 、または La_2O_3 のような成分を5モル%まで選択的に追加することにより調節できる。この成分のリストは網羅的ではないことに留意すべきである。

【 0 0 1 7 】

本発明によるガラス組成物は、さらに広い有用な帯域幅を得るために、既知のフィルタリング技術と共に用いることができる。本発明の第2の好ましい実施の

形態によるガラス組成物の場合には、その有用な帯域幅は、この手段により、ほぼ100nmまで拡大できる。これは、シリカベースのEDFAについて得られる約32nmの帯域幅よりも大きい改善である。

【0018】

本発明の他の特徴および利点は、実施例により与えられ、添付の図面に示された、その好ましい実施の形態の以下の説明から明らかとなる。

【0019】

エルビウムドープホウ酸塩ガラスが、 $1.5\mu\text{m}$ に近い波長での光増幅の用途に特にうまく適している。図1は、ホウ酸塩ガラスにおけるエルビウム発光スペクトルを示し、これを、ZBLANガラス並びにフルオロアルミノシリケートおよびケイ酸アンチモンにおける発光スペクトルと比較している。 $1.5\mu\text{m}$ の波長領域の近くで、ホウ酸塩におけるエルビウム発光帯域幅は、ZBLANまたは異なるケイ酸塩ガラス組成物におけるものよりも広いのが、図1から分かる。特に、ホウ酸塩ガラスにおけるエルビウムの正規化された発光の半値全幅は、ホウ素を含まない最良のガラスに関する60nmと比較して100nmである。

【0020】

図2は、エルビウムドープホウ酸塩ガラス組成物に関する利得リップルを、エルビウムドープZBLANガラス組成物により示された物と比較している。図2は、発光および吸収断面に基づくケイ酸によりシミュレートされた利得特性に基づいている。このホウケイ酸塩ガラスは64nmに亘り比較的平坦な利得特性を示し、一方で、ZBLANガラス組成物は約30nmのみに亘り比較的平坦な利得特性を示すのが図2から明らかである。特に、この64nmの帯域幅に亘るホウケイ酸塩ガラスの利得リップルは、フィルタリングなくして、13%と低い。

【0021】

本発明によるエルビウムドープホウ酸塩ガラス組成物の有利な性能は、100重量%の内、少なくとも30モルパーセントが B_2O_3 からなり、これら100重量部に加えて、この組成物が、0.01から10重量部の Er_2O_3 、より好ましくは、0.01から2.5重量部の Er_2O_3 を含む場合に見られる。

【0022】

本発明によるホウケイ酸塩ガラス組成物は、 Yb_2O_3 が共にドーブされていて
もよく、その組成物は、上述した100重量部の他の成分に加えて、0から15重量部
の Yb_2O_3 、より好ましくは、0から6重量部の Yb_2O_3 を含有する。

【 0 0 2 3 】

本発明の第1の好ましい実施の形態によれば、エルビウムドーブホウ酸塩ガラ
スは、30モルパーセント未満の低シリカ含有量を有する。

【 0 0 2 4 】

本発明の第1の好ましい実施の形態によるガラスのいくつかの典型的な組成お
よび特性が以下の表1に与えられ、ここで、既知の2つのガラス組成物と比較さ
れている。第3の比較例は、本発明の第1の好ましい実施の形態によるガラスで
あるが、最も好ましい組成物よりも多く PbO を含有している。

【 0 0 2 5 】

【 表 1 】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1 ZBLAN	比較例 2 フルオロホスフェート	比較例 3
B ₂ O ₃ (重量%)	85	80	70	80	90			38
Li ₂ O(重量%)					2			
Na ₂ O(重量%)	15	20	30		5		0.5	
K ₂ O(重量%)								0.9
BaO(重量%)				20	3		2.7	
PbO(重量%)								45
Al ₂ O ₃ (重量%)							3.2	0.8
As ₂ O ₃ (重量%)								0.5
SiO ₂ (重量%)								14.8
Er ₂ O ₃ (重量%)	5	5	5	5	5	0.8	6	3
平坦度σ G (1530-1560nm)	5	3		3		14	16	
平坦度σ G (1524-1570nm)	8			10				
平坦度σ G (1530-1580nm)					16			
量子効率	4.1			5.4			68	17.1
半値全幅(nm) (ems信号)	85	80	54	78	103	69	51	52

* 表1の比較例2を構成するフルオロホスフェートガラス組成物は、16.9重量%のP₂O₅、5.8重量%のMgF₂、18.7重量%のCaF₂、19.7重量%のSrF₂、11.3重量%のBaF₂、19.3重量%のAlF₃、1.3重量%のKHF₂および0.6重量%のK₂TiF₆を含む。

平坦度σ Gは、ここでは、波長範囲の最低利得により割ることにより測られる、考慮中の波長範囲の最高利得と最低利得との間の差として定義される。この量は、F. O. M. (効果尺度)としても一般に知られている。

【 0 0 2 6 】

ガラス組成物の利得特性は、以下の方程式から計算できる：

【 数 1 】

$$G(\text{dB/cm}) \approx 2.17 * N_t * \{ \sigma_{em}(\lambda) * (1+D) - \sigma_{ab}(\lambda) * (1-D) \}$$

ここで $\sigma_{em}(\lambda) = \text{cm}^2$ で表した発光断面

$\sigma_{ab}(\lambda) = \text{cm}^2$ で表した吸収断面

N_2 = 上限レベル ($^4I_{13/2}$) イオン母集団 (長さに亘る平均)

N_1 = 基底状態 ($^4I_{15/2}$) イオン母集団 (長さに亘る平均)

$N_t = \text{cm}^{-3}$ で表した全Erイオン濃度

$$D = (N_2 - N_1) / N_t$$

0%反転で、 $D = -1$

100%反転で、 $D = +1$

表1の実施例1から4を構成するガラス組成物の計算された利得特性が、それぞれ、図3から6に示されている。比較目的のために、表1の第1と第2の比較例を構成するZBLANガラスおよびフルオロホスフェートガラスの利得特性が図7および8に示されている。

【0027】

本発明の第1の好ましい実施の形態によるガラス組成物が、関心のある波長領域 (1530-1560nm) で平坦な利得特性を有することが、図3から6と図7および8との比較から、また表1に与えられている値から分かる。より詳しくは、第1と第2の比較例を構成するZBLANおよびフルオロホスフェートに関するこの波長範囲に亘る利得特性のF.O.M.は、それぞれ、14および16であるが、本発明の第1の好ましい実施の形態による第1、第2および第4の実施例のものは、5以下である。同様に、本発明の第1の好ましい実施の形態による第5の実施例の利得特性のF.O.M.は、より広い帯域幅、すなわち、1530-1580nmを考慮した場合、16にしか達しない。

【0028】

本発明の第1の好ましい実施の形態によるガラス組成物は低い量子効率を有する。これは、一部には、高OH含有量のためであり、また一部には、その中で生じる増大した非放射緩和のためである (ホウ酸塩は、 $^4I_{13/2}$ レベルからの非放射緩和を好む高フォノンエネルギーを有することがよく知られている)。この低量子効率にもかかわらず、まだ増幅が生じることができる。しかしながら、所望

であれば、量子効率を改善するための処置を取るべきである。非放射速度は変更できない。しかしながら、OHによる消失効果は、ガラスの全脱水（例えば、乾燥条件でガラスを熔融することにより）により減少できる。さらに、不純物による消失効果は、超高純度原料を用いてガラスを調製することにより減少できる。これらの対策により、これらのガラス組成物の量子効率を改善することができる（低エルビウム濃度で動作して、50%のQEまで）。

【 0 0 2 9 】

本発明の第2の好ましい実施の形態は、一価金属酸化物または二価金属酸化物に関する含有量と比較して高い B_2O_3 含有量を有するエルビウムのドーブされた高酸化ホウ素含有ガラスを提供する。より詳しくは、 B_2O_3 対 $(\sum X_2O + \sum YO)$ の比率が、好ましくは、3.5以上、より好ましくは、4.5以上であるべきであり、ここで、 X_2O は存在する任意の一価金属（例えば、Li、Na、K、Cs等）酸化物を表し、YOは存在する任意の二価金属（例えば、Mg、Ca、Ba、Pb、Zn等）酸化物を表す。好ましくは、これらのガラスは、多くて5モル%の La_2O_3 を含有する。

【 0 0 3 0 】

本発明の第2の好ましい実施の形態によるガラス組成物において、一価金属酸化物が Li_2O からなるかまたはそれを含有し、一方で、二価金属酸化物に関しては、 PbO が好ましいことが分かった。ある系（例えば、B/Pb、B/Teのような）において、アルカリおよびアルカリ土類を含まないガラスを作製できる。

【 0 0 3 1 】

ガラス形成成分を選択的に添加することにより、ガラスの耐久性を改善でき、他の特性を調節することができる。典型的なガラス形成成分は、 SiO_2 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 Sb_2O_3 、および TeO_2 である。ガラスの組成に関する他の基準を考慮すれば、そのような成分の添加は前記帯域幅にはほとんどまたは全く影響がない。

【 0 0 3 2 】

ZrO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 のような成分を5

モル%まで選択的に加えることにより、屈折率および粘度のような、ガラス組成物の構造的特性を調節できる、および／またはガラスマトリクス内のエルビウムイオンの分散を改善できる。ここでも、このリストは拡張できることに留意すべきである。

【 0 0 3 3 】

本発明の第2の好ましい実施の形態によるガラスおよびいくつかの比較例（C E）のいくつかの典型的な組成および特性が、以下の表2に与えられている。ある比較例（アスタリスクにより示される）は、本発明の第2の好ましい実施の形態によるガラスであるが、最も好ましい組成よりも多くL a₂O₃、またはB a Oを含有するものである。

【 0 0 3 4 】

【 表 2 】

表 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	CE1	CE2	14	CE3*
B ₂ O ₃	85.5	85	72	63	54	36	90	90	90	90	85.5	76.5	70.5	65	65	85.5	81
Li ₂ O	1.9	2	1.6	1.4	1.2	0.8	2	2	2	2	1.9	1.7	1.8		5	1.9	1.8
Na ₂ O	4.75	5	4	3.5	3	2	5	5	5	5	4.75	4.25	4.5	5		4.75	4.5
CaO								3	1								
BaO	2.85	3	2.4	2.1	1.8	1.2	3				2.85	2.55	2.7		30	2.85	2.7
SrO									1								
PbO									1	3				30			
Al ₂ O ₃	5	5	5	5	5	5							5				
La ₂ O ₃																5	10
Sb ₂ O ₃																	
As ₂ O ₃																	
SiO ₂			5	5	5	5					5	15	15				
GeO ₂			10	20	30	50											
BaF ₂																	
Na ₂ F ₂																	
Al ₂ F ₆																	
Er ₂ O ₃	5	5	1	1	1	1	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
重量%																	
R	9	8.5	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	7.8	1.86	1.86	8.9	8.9
半值全幅	90	90	87	85	81	75	102	102	102	102	103	103	88	71	52.7	77.7	64.7

【表 3】

表 2 (続き)

	CE4*	15	16	CE5	CE6	CE7	CE8	17	CE9*	18	19	20	21	CE10	CE11*	22
B ₂ O ₃	76.5	80	81	70	69.7	75	70	80	80	80	66	94.9	92.55	70	73.5	85
Li ₂ O	1.7	2	1.8		4.3	4	10				1.8	5.1	7.45	10		
Na ₂ O	4.25	5	4.5	30	13	8.3	20	20			4.5					15
K ₂ O					13	12.7										
CaO														20		
BaO	2.55	3	2.7						20		2.7				3.7	
SrO															9.9	
PbO										20						
Al ₂ O ₃		10	10								10					
La ₂ O ₃	15														12.9	
As ₂ O ₃																
SiO ₂											15					
GeO ₂																
BaF ₂																
Na ₂ F ₂																
Al ₂ F ₆																
Er ₂ O ₃ 重量%	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
R	8.8	8	9	2.3	2.3	3	2.3	4	4	4	7.3	18.6	12.4	2.3	5.4	5.7
半値全幅	58.9	86.4	86.4	53	53	64	71.1	78	60.3	86	84.1	108	101	63	56.8	92.3

【 表 4 】

表 2 (続 き)

	23	24	25	26	27	28	CE12	CE13	29	30	31	CE14	CE15	32	33	CE16
B ₂ O ₃	79	77	75	45	40	35	25	15	90	60	45	30		40	35	25
Li ₂ O	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Na ₂ O	15	15	15	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
K ₂ O																
CaO																
BaO				3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
SrO																
Al ₂ O ₃	1	3	5													
La ₂ O ₃																
Sb ₂ O ₃				45	45	45	45	45		30	45	60	90	45	45	45
SiO ₂														5	10	20
GeO ₂					5	10	20	30								
BaF ₂																
Na ₂ F ₂																
Al ₂ F ₆																
Er ₂ O ₃	1	1	1	1	1	1	1	1	4.5	1	1	1	1	1	1	1
重量%																
R	3.95	3.85	3.75	4.5	4	3.5	2.5	1.5	9	6	4.5	3	0	4	3.5	2.5
半値全幅	88.2	81.2	88.2	81	79	77	65	64	103	91	81	78	56	80	78	73

表 2 (続き)

	34	35	36	37	38	39	CE17	CE18	40	41	42	43	44	45	CE19	CE20
B ₂ O ₃	85.5	84.5	82.5	80.5	45	47.5	25	25	85.5	85.5	85.5	75.5	75.5	75.5	65.5	65.5
Li ₂ O	1.9	1.9	1.9	1.9	2	1	1		1.9	1.9		1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Na ₂ O					5	2.5	2.5		4.75	7.6	9.5	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75
CaO													10		20	
BaO					3	1.5			2.85			2.85	2.85	2.85	2.85	2.85
SrO							1.5					10				
PbO								10								
MgO							5							10		20
Al ₂ O ₃									5	5	5	5	5	5	5	5
Sb ₂ O ₃							45	45								
GeO ₂					45	47.5	20	20								
BaF ₂	2.85	2.85	2.85	2.85												
Na ₂ F ₂	4.75	4.75	4.75	4.75												
Al ₂ F ₆	5	6	8	10												
Er ₂ O ₃	1	1	1	1	1	1	1	1	1.2	1	1	1	1	1	1	1
重量%																
R	45	44.5	43.4	42.4	4.5	9.5	2.5	2.5	9	9	9	3.9	3.9	3.9	2.2	2.2
半値全幅	89	87	84	82	82	90	75	76	82	80	87	85	80	79	58	68

表 2 において、R は B₂O₃ 対 ($\sum X_2O + \sum YO$) の比を示す。

[0 0 3 5]

本発明の第2の好ましい実施の形態による好ましいガラス組成物は、75以上の半値全幅値を有し、関心のある波長領域において特に大きい有用な帯域幅を示すことが表2から分かる。

【 0 0 3 6 】

本発明の第2の好ましい実施の形態による組成物における一般的な蛍光寿命は短く、一般的に、1msより短い。これは、これらのガラスの高含水量のためである。寿命は、出発材料にハロゲン化合物を使用すること、真空下でガラスを溶融すること、予めか焼した前駆体材料を使用することのような、ガラスを脱水するように働く通常の技法を用いて改善できる。本発明の第2の好ましい実施の形態による、Pb/Te/Sb/Biのようなより重い陽イオンを含有する、それらのガラス組成物は、より脱水し易く、1.5msよりも優れた寿命を示す。

【 0 0 3 7 】

ガラスを脱水するためには、調節された雰囲気中または部分真空中におけるガラスの溶融のように、ハロゲン化出発材料（フッ化物、臭化物、塩化物等）の使用が推奨される。溶融ガラス混合物中で泡立てる気体（例えば、塩化ホウ素、BCl₃）の使用も考えられる。

【 0 0 3 8 】

本発明によるガラス組成物が、0-30モル%のSiO₂、30-90モル%のB₂O₃、0-15モル%のAl₂O₃、0-50モル%のGeO₂、0-60モル%のSb₂O₃、0-50モル%のTeO₂、0-20モル%のΣ(X₂O)、0-20モル%のΣ(YO)、0-15モル%のBaO、0-5モル%のLa₂O₃、0-5モル%のY₂O₃、0-5モル%のGa₂O₃、0-5モル%のTa₂O₅、および0-5モル%のTiO₂からなる(B₂O₃/Σ(X₂O + ΣYO) ≥ 3.5またはより好ましくは ≥ 4.5、ここで、X₂Oは存在する任意の一価金属酸化物を表し、YOは存在する任意の二価金属酸化物を表す)100重量部に対して、0.01から10、より好ましくは、0.01から2.5重量部のEr₂O₃および0から6重量部のYb₂O₃を含むことが特に好ましい。

【 0 0 3 9 】

本発明をある特定の実施の形態に関して説明してきたが、本発明は、これらの実施の形態の詳細な特徴に限定されるものではない。これとは対称的に、説明し

た実施の形態の様々な改変および適用が、添付した特許請求の範囲内で行える。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、 $1.5\mu\text{m}$ の波長領域における、ホウ酸塩ガラスの利得特性を、ZBLAN ガラス、フルオロアルミノシリケート、およびケイ酸アンチモンのもものと比較するグラフである

【図 2】

図 2 は、本発明によるホウ酸塩ガラスの利得リップルを ZBLAN ガラス組成物により示されるものと比較するグラフである

【図 3】

図 3 は、本発明の第 1 の好ましい実施の形態によるガラス組成物の第 1 の実施例に関して計算された利得特性を示すグラフである

【図 4】

図 4 は、本発明の第 1 の好ましい実施の形態によるガラス組成物の第 2 の実施例に関して計算された利得特性を示すグラフである

【図 5】

図 5 は、本発明の第 1 の好ましい実施の形態によるガラス組成物の第 3 の実施例に関して計算された利得特性を示すグラフである

【図 6】

図 6 は、本発明の第 1 の好ましい実施の形態によるガラス組成物の第 4 の実施例に関して計算された利得特性を示すグラフである

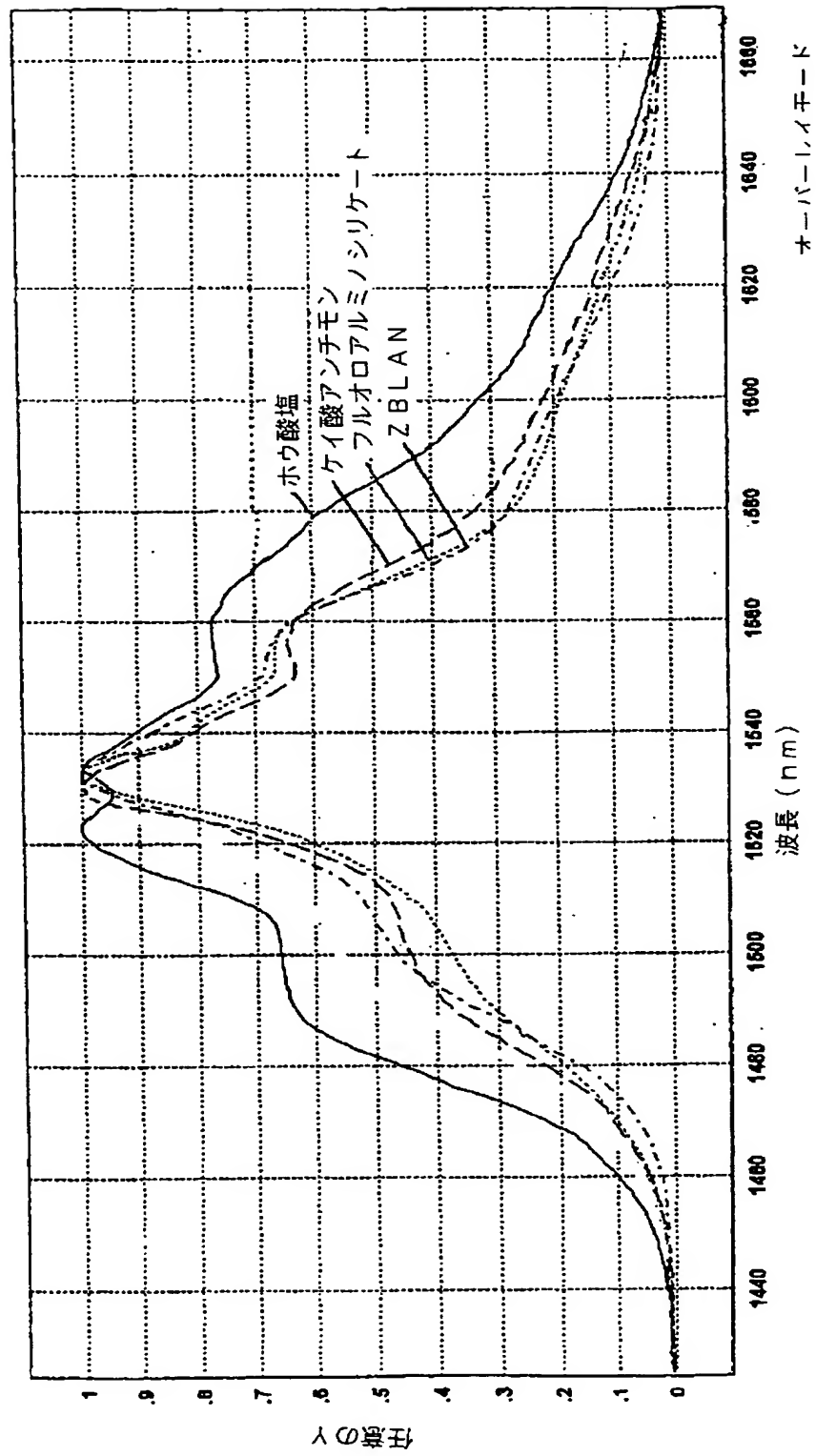
【図 7】

図 7 は、比較目的のために、ZBLAN ガラス組成物に関して計算された利得特性を示すグラフである

【図 8】

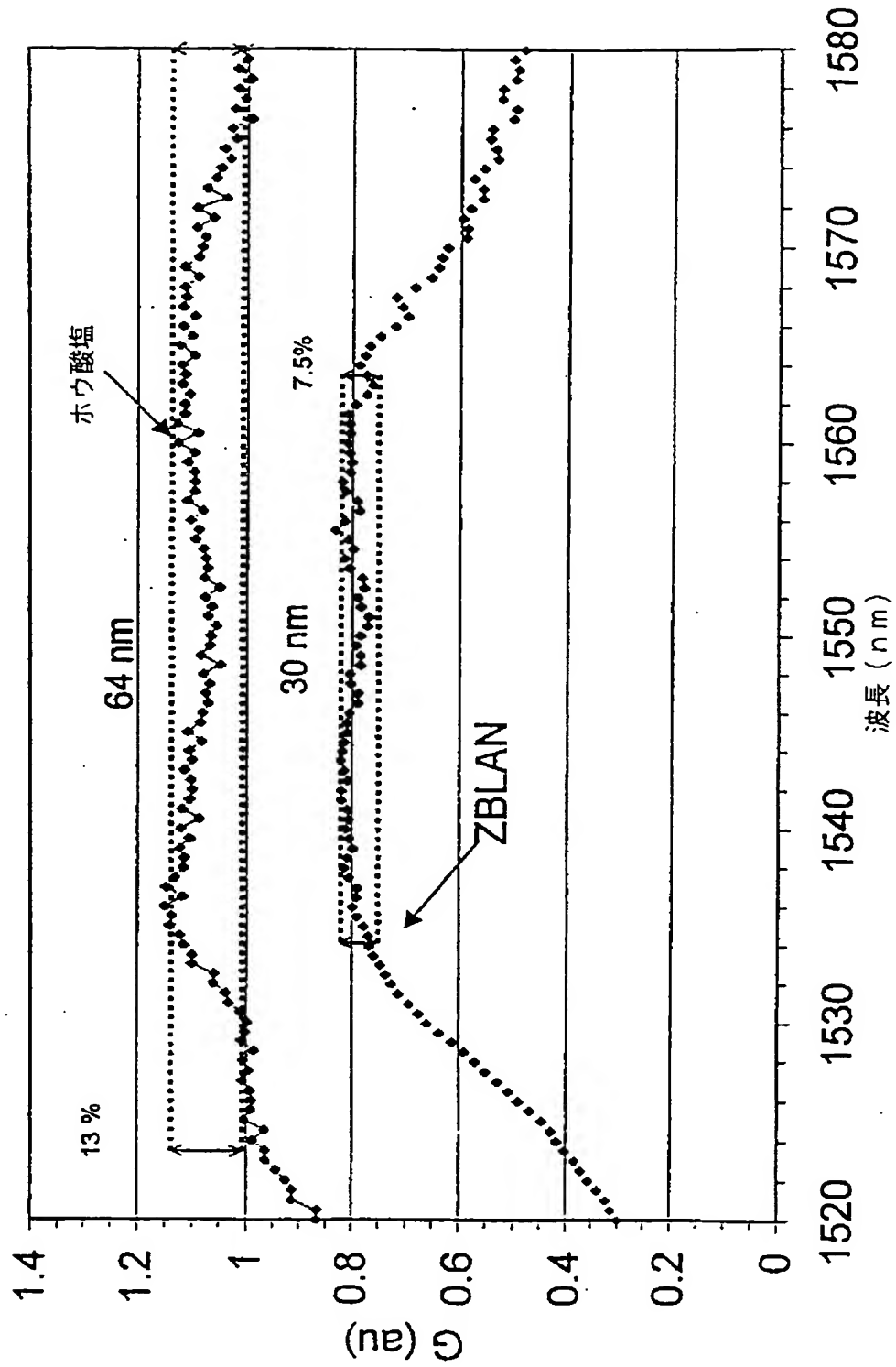
図 8 は、比較目的のために、フルオロアルミノシリケートガラス組成物に関して計算された利得特性を示すグラフである

【 図 1 】

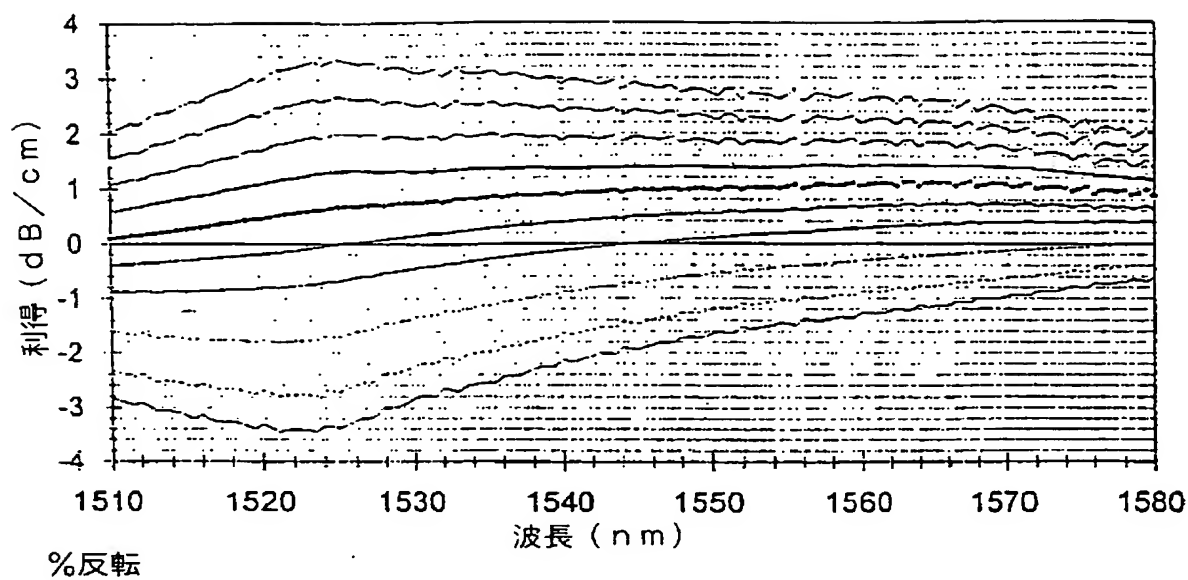


【 図 2 】

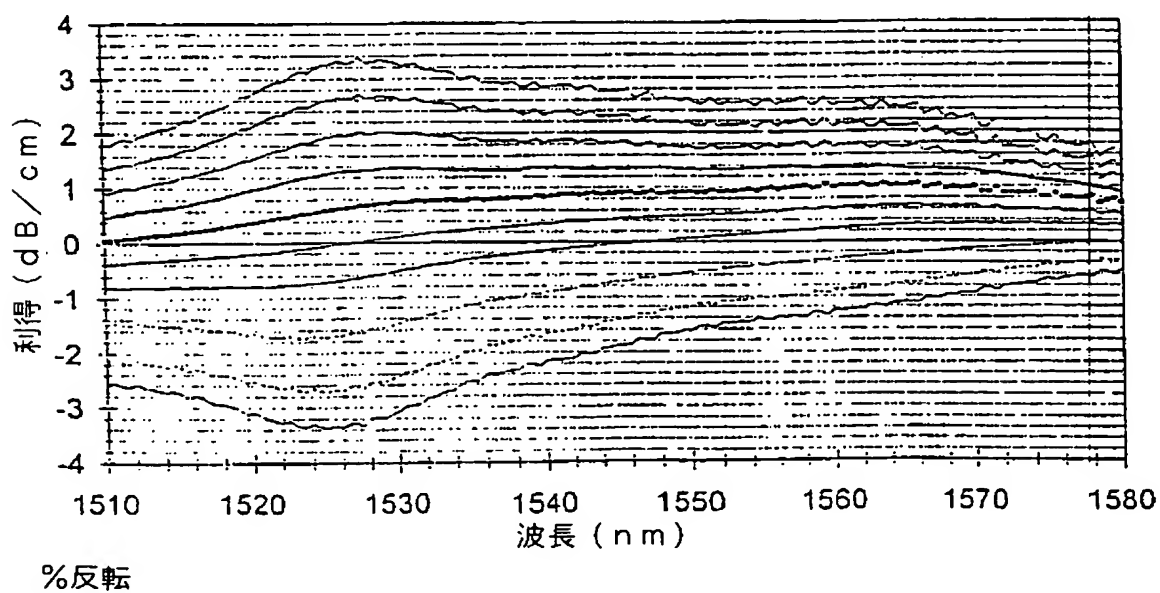
ホウ酸塩 対 ZBLAN の利得リップル



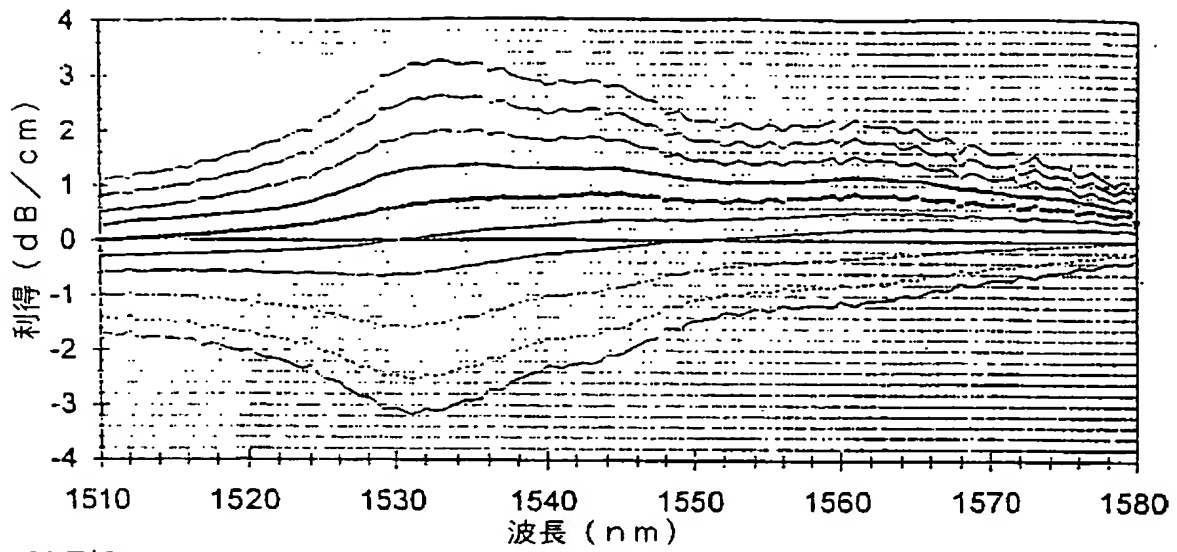
【 図 3 】



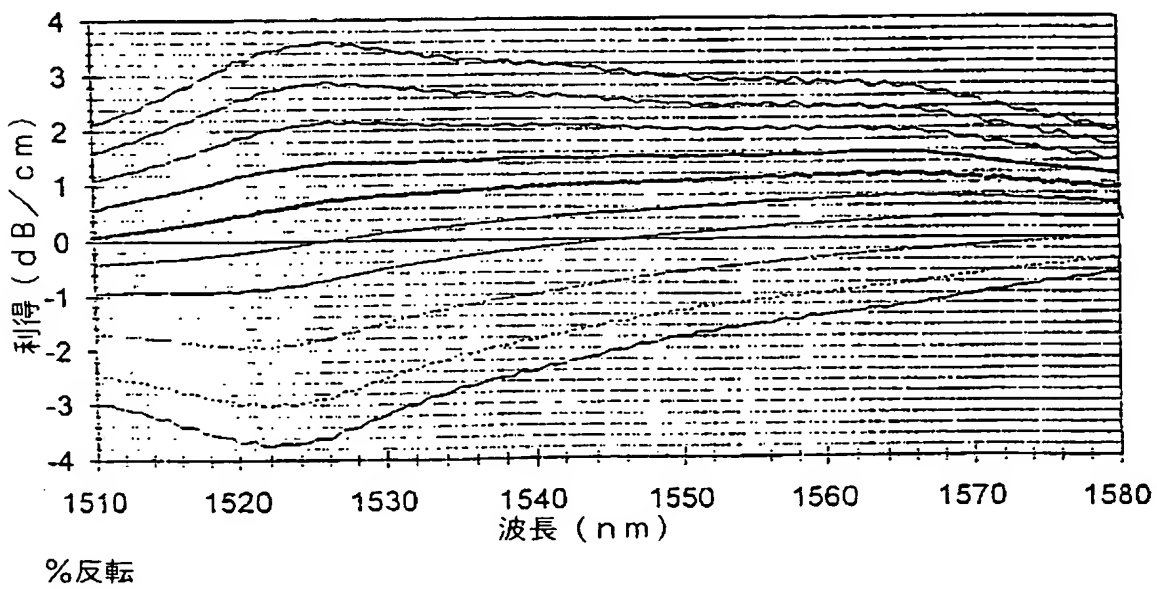
【 図 4 】



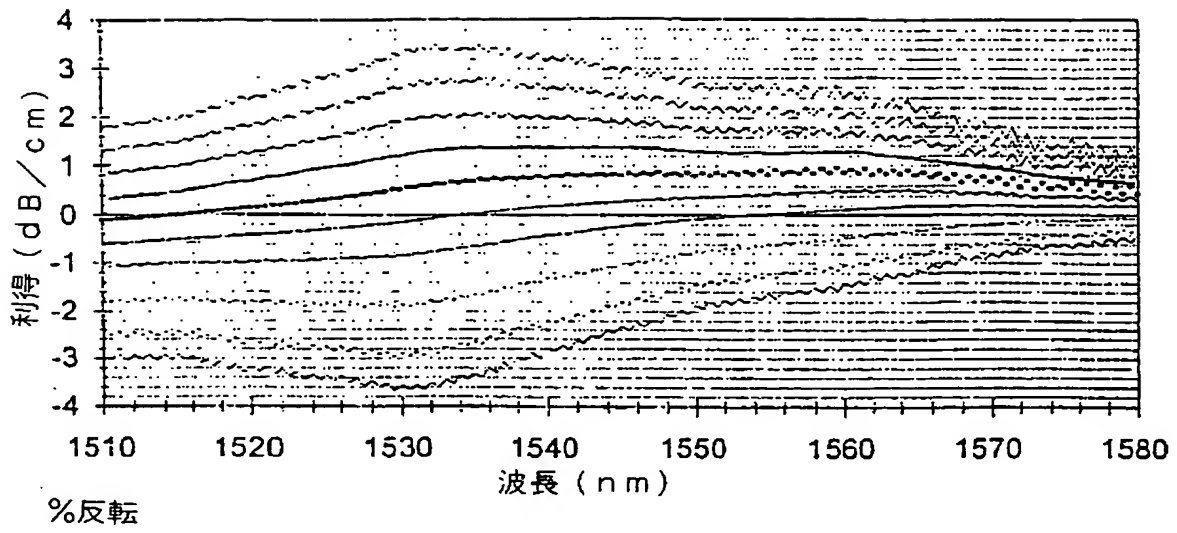
【 図 5 】



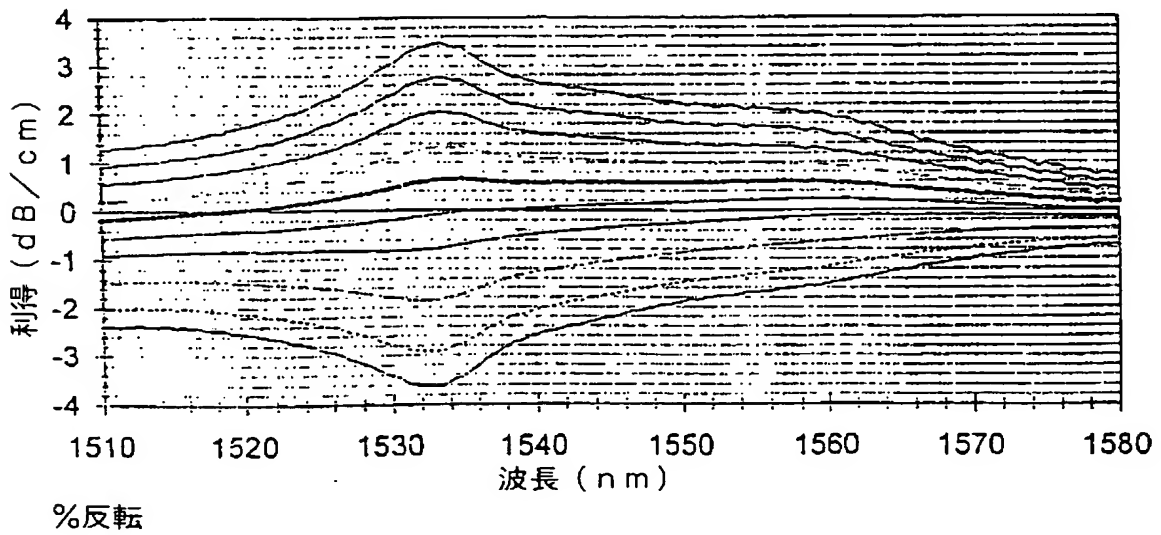
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US00/11491
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C03C 3/068, 3/15, 3/155; H01S 3/00 US CL : 501/50, 51, 78; 359/343 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 501/50, 51, 78; 359/343 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 11-317561 A, 16 November 1999, translated abstract, col's 5-6, Examples 6-10.	1, 2, 4-9, 12, 13
X	US 5,747,397 A (MCPHERSON et al.) 05 May 1998, col. 2, lines 35-45.	1, 2, 4-6, 8, 9, 12
X	US 5,413,971 A (MCPHERSON) 09 May 1995, col. 2, lines 25-28, col. 5, lines 23-25, col's 6-7, Tables II and III.	1-6, 8-12
X	DE 3534575 A (SAGARA) 03 April 1986, Abstract, page 1, line 29 to page 2, line 16.	1, 2, 4-9, 12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 JUNE 2000		Date of mailing of the international search report 31 JUL 2000
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer <i>David Sample</i> DAVID SAMPLE Telephone No. (703) 308-0661

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 3 C 3/155		C 0 3 C 3/155	
G 0 2 B 6/00	3 7 6	G 0 2 B 6/00	3 7 6 A

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 プラサ, ミシエル
フランス国 F-77870 ヴュレーヌ ス
ユール セーヌ リュ サンーエロワ 16

Fターム (参考) 2H050 AA01 AB18X AD00

4G062 AA04 AA06 BB01 BB08 CC10
DA01 DA02 DA03 DA04 DB01
DB02 DB03 DB04 DC05 DC06
DC07 DD01 DE01 DE02 DE03
DE04 DF01 DF02 DF03 DF04
EA01 EA02 EA03 EA04 EA10
EB01 EB02 EB03 EB04 EC01
EC02 EC03 EC04 ED01 ED02
ED03 ED04 EE01 EE02 EE03
EE04 EF01 EG01 EG02 EG03
EG04 FA01 FA10 FB01 FB02
FB03 FC01 FC02 FC03 FD01
FD02 FD03 FD04 FD05 FE01
FF01 FG01 FH01 FH02 FH03
FJ01 FJ02 FJ03 FK01 FK02
FK03 FL01 GA01 GA10 GB01
GC01 GD01 GD02 GD03 GD04
GD05 GE01 HH01 HH03 HH05
HH07 HH09 HH11 HH13 HH15
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ04
JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03
KK04 KK06 KK07 KK08 MM04
NN01 NN40